

生物柴油与石化柴油太赫兹光谱与十六烷值相关性的研究

赵卉 赵昆 田璐

(中国石油大学(北京)光传感与光探测实验室, 北京 102249)

摘要 为了实时监测生物柴油与石化柴油混合物的十六烷值,从二者的分子结构特征入手,利用密度泛函理论计算两种柴油主要成分在太赫兹波段的振动频率,并对振动模式进行指认,初步探讨了太赫兹吸收特性与十六烷值的内在联系。结果表明,生物柴油碳链末端的酯基基团是使生物柴油的太赫兹吸收和十六烷值均高于石化柴油的主要原因,二者随着混合物中生物柴油含量的增加而单调递增。建立起了不同浓度混合燃料太赫兹吸收曲线与十六烷值的对应关系模型,以此可以通过测量两种柴油及混合燃料的太赫兹光谱来预测其十六烷值。

关键词 光谱学;太赫兹时域光谱;密度泛函理论;生物柴油;石化柴油;十六烷值

中图分类号 O433 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP48.113001

Correlation between Terahertz Absorption Spectra and Cetane Number of Biodiesel and Diesel

Zhao Hui Zhao Kun Tian Lu

(Laboratory of Optical Sensing and Detecting Technology, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract The density functional theory is used to calculate the vibration frequency of biodiesel and diesel, identify the vibration modes and demonstrate the correlation between terahertz spectra and cetane number. The reason that biodiesel shows higher terahertz absorption and cetane number than diesel can be comprehended to be the influence of ester group at the end of the C-chain. The terahertz absorption and cetane number of biodiesel-diesel blends increase with the increase of volume percentage of biodiesel in mixture, and a congruent relationship is established between absorption curve and cetane number. As a result, the cetane number of biodiesel-diesel blend will be confirmed by its terahertz spectra.

Key words spectroscopy; terahertz time-domain spectroscopy; density functional theory; biodiesel; diesel; cetane number

OCIS codes 300.6495; 070.4340; 160.4890

1 引言

生物柴油是由天然植物油、动物脂肪或地沟油等原料通过酯化反应获得的^[1,2],具有硫含量低、不含芳烃、闪点高、燃烧性能好和生物降解快等优点。由于它的燃烧特性和石化柴油十分相似,所以可用作石化柴油的替代品以缓解当今世界的能源危机。生物柴油溶解性强,直接使用可能引起加油站系统或发动机供油系统某些橡胶器件发生溶胀,且生物柴油一般低温流动性差,不适合在温度较低时使用^[3]。因此,生物柴油

收稿日期: 2011-07-13; 收到修改稿日期: 2011-08-03; 网络出版日期: 2011-09-25

基金项目: 新世纪优秀人才支持计划(NCET-08-0841)、高等学校博士学科点基金(200804250006)和中国石油大学(北京)前瞻项目资助课题。

作者简介: 赵卉(1980—),女,博士研究生,主要从事用太赫兹光谱分析柴油特性方面的研究。

E-mail: zhaohui_0329@126.com

导师简介: 赵昆(1971—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事光传感与光探测物理、材料与器件等方面的研究。

E-mail: zhk@cup.edu.cn(通信联系人)

常与石化柴油混配使用。

十六烷值(CN)是衡量柴油在发动机中发火性能的一项指标。适宜的CN应为45~60,过低则燃料发火困难,滞燃期长,发动机工作状态粗暴,过高则燃料来不及与空气完全混合即着火自燃,以至燃烧不完全,部分烃类热分解而产生游离碳粒,并随烟气排走,导致发动机冒黑烟及油耗增大,功率下降^[4]。生物柴油的CN普遍高于60,随着含量的增多,混合燃料的CN也相应增大,因此要将CN精确地控制在适宜范围内,非常需要一种简便、快捷、经济、高效的检测手段。

太赫兹电磁波对有机化合物敏感,其光谱富含材料的物理、化学和结构信息,因此太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术在物质成分分析、同分异构体检测、爆炸物检验等方面显示出重要的应用前景^[5~9]。另外,太赫兹电磁波具有较低的光子能量(1 THz频率处的光子能量大约只有4 meV),能够穿透易燃液体而不引起燃烧,因此油类产品的太赫兹光谱学引起了广泛关注。Kim等^[10,11]证明了将THz-TDS技术用于汽油、柴油和有机分子分析的可行性。胡颖等^[12,13]对植物油和动物油进行了定性的鉴别和定量的分析。这些研究说明无论是矿物油还是动植物油,在太赫兹波段都具有很好的吸收活性,这种活性与其成分组成息息相关,同时,又有研究表明柴油的CN与其成分组成有密切的关系^[14,15]。因此,本文将生物柴油和石化柴油的太赫兹吸收光谱与CN相结合,通过对其组成成分及分子振动特性的研究,对太赫兹光谱与CN相关性进行了定性的分析。

2 材料和实验方法

实验采用中心波长800 nm、脉宽100 fs、重复频率80MHz的掺钛蓝宝石激光器作为激发光源,飞秒脉冲经过分束镜后分为抽运脉冲和探测脉冲。探测脉冲入射到GaAs光电导天线,产生太赫兹电磁辐射脉冲,通过样品后与抽运脉冲共线经过ZnTe探测晶体^[16]。探测方法采用电光取样技术,最后,太赫兹信号由斩波器控制的锁相放大器采集。整个光路系统罩在充入氮气干燥的封闭箱内。THz-TDS实验装置能够同时测量通过样品和没有透过样品的太赫兹脉冲的相位和振幅,经过菲涅耳推导可以得到频域中样品的折射率和吸收系数^[17,18]。

生物柴油和石化柴油均从市场上购买。根据牌号不同,石化柴油分别为0#, -10#和-20#。生物柴油根据原料不同,分为菜籽油生物柴油B-1,大豆油生物柴油B-2和地沟油生物柴油B-3。样品厚度为0.3 cm,储存于厚度小于0.5 mm的聚乙烯材料的样品池内,此材料透明而且对太赫兹波有较低的折射率和较弱的吸收。样品的CN用ASTM D613方法测定^[19],3种石化柴油的平均CN为46.2,3种生物柴油的平均CN为78。

3 结果与讨论

图1为生物柴油和石化柴油在0.2~1.5 THz范围内的吸收曲线。可以看出,随着频率的增加,样品的吸收谱基线出现缓慢的上升,这可能是由于光散射或样品宽而无结构的吸收所引起。整体来说,石化柴油对太赫兹电磁波的吸收较弱,生物柴油较强,这与二者的CN相对应,所以本文将从两种柴油的成分结构入手,分析二者太赫兹吸收特性与CN的内在联系。

石化柴油的主要成分是烃类物质,主要为饱和烷烃与芳香烃,其中以碳原子数为13~22的直链正构烷烃最多,约占44.50%~56.39%(质量分数);醇、醛、酸等成分的质量分数仅为1.21%~4.42%,其多少与油品的储存时间和氧化程度有关^[20]。生物柴油的成分相对简单,

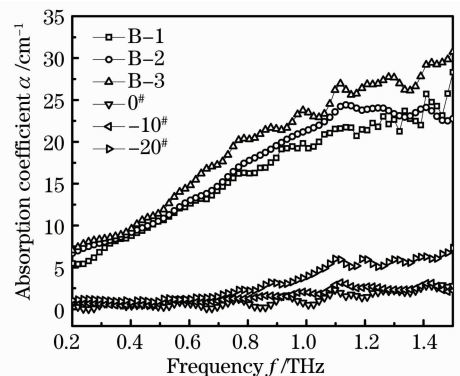


图1 石化柴油和生物柴油在0.2~1.5 THz范围内的吸收曲线

Fig. 1 Absorption curves of diesel and biodiesel in 0.2~1.5 THz

主要是碳原子数为 12~18 的脂肪酸甲酯(FAME),其中以碳原子数为 16,18 的 FAME16,FAME18 含量最多^[21]。脂肪酸甲酯、正烷烃以及芳香烃的分子构型如图 2 所示,3 类分子均为碳氢化合物,不同的是脂肪酸甲酯在碳链末端有一个带氧原子的酯基基团 $-COOCH_3$ 。

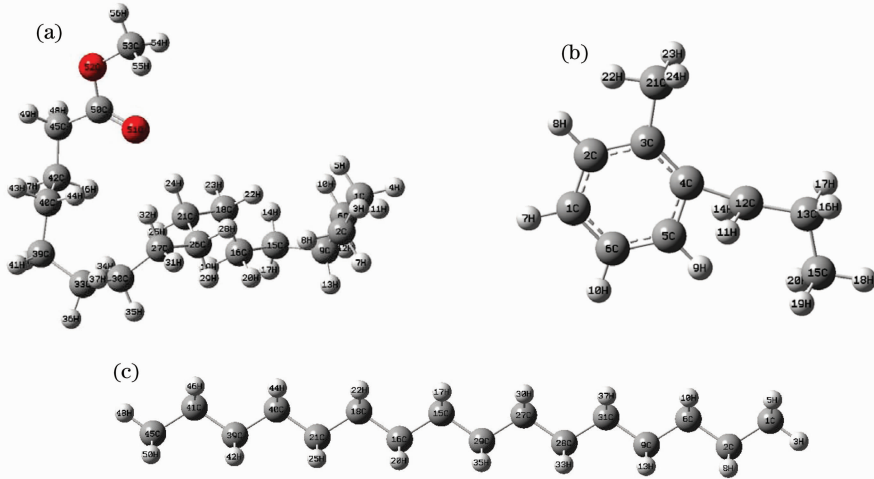


图 2 分子结构示意图。(a)碳原子数为 16 的脂肪酸甲酯;(b)2-甲基 1-丙基苯;(c)正十六烷

Fig.2 Molecular structures of (a) FAME16, (b) 2-methyl, 1-propyl benzene and (c) hexadecane

选取两种柴油中含量较多的成分作为研究对象,运用 Gaussian03 程序包密度泛函理论(DFT)进行结构优化和频率计算。生物柴油中选择 FAME16、FAME18 两种成分,石化柴油中选取碳原子数从 13 到 17 的正烷烃(C13,C14,⋯,C17)以及 2-甲基 1-丁基苯(bn1)和 2-甲基 1-丙基苯(bn2),具有含氧基团的醇、醛、酸等物质由于含量低,对石化柴油特性的贡献较小,在此不予考虑。

计算结果如图 3 所示,从 3(a)可看出酯类物质在太赫兹波段的吸收强度明显高于烃类物质,尤其是在所研究的 0.1~1.5 THz 范围内,酯类有明显的吸收峰,而烃类的吸收仅为酯类的几分之一[图 3(b)]。

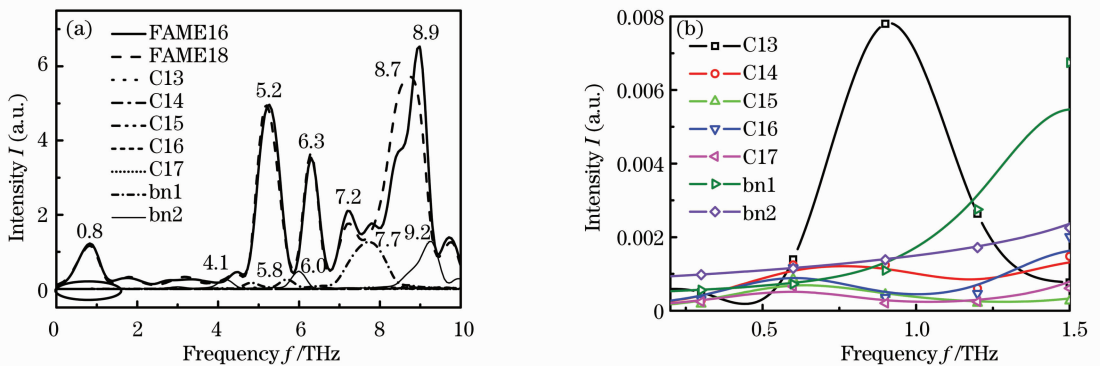


图 3 (a) 9 种分子由 DFT 计算所得在 0.1~10 THz 的振动频率;(b)对(a)中 0.1~1.5 THz 波段的放大

Fig.3 (a) Calculated vibration frequency in 0.1~10 THz by DFT; (b) amplification of the 0.1~1.5 THz region in (a)

在 DFT 计算结果的基础上,借助可视化软件对实验所测几种分子分别在各频率波段的振动模式进行了指认。无论是烃类还是酯类,在太赫兹频率范围内都是以基团集体振动为主,这种振动的强度较小。图 3(a)中明显的吸收峰均由非甲基基团的摇摆或扭转产生。0.8,5.2,6.3,8.7 和 8.9 THz 等 5 处吸收峰均由脂肪酸甲酯中酯基扭转摆动产生。而 4.1 和 6.0 THz 对应的是 bn2 中丙基的扭转,5.8 THz 对应于 bn1 中丁基的扭转,7.7 和 9.2 THz 分别对应 bn1 和 bn2 中苯环的扭转振动。在本次测量有效的 0.2~1.5 THz 范围内,烃类分子没有产生明显的吸收峰,微弱的吸收来自碳链的骨架振动。由于理论计算体现的是气态状况且是单分子行为,未考虑分子之间的相互作用和氢键的作用^[22~24]。而实际上石化柴油是由多种有机物组成的混合物,物质在 0.2~1.5 THz 波段的很多振动是由分子之间的相互作用或氢键弱作用力产生的,所以实际测量出的吸收曲线不仅是各分子内基团集体振动的叠加,也是分子间力或氢键力共同作用的

结果。对于脂肪酸甲酯而言,除了上述作用力外,还有一项就是酯基基团较强的振动吸收。由于酯基基团位于碳链的末端,它的扭曲振动会与整个碳链的振动形成耦合,产生共振,强度增大。因此可以断定,在 0.2~1.5 THz 波段,脂肪酸甲酯比正烷烃及芳香烃吸收强是由碳链末端的酯基基团扭转振动造成的。

同时有研究表明,位于碳链末端的取代基团易断裂分解成自由基,会不同程度地提高柴油的自然性能,故其 CN 较高^[25]。可以看出,脂肪酸甲酯分子中碳链末端酯基的存在是造成生物柴油的太赫兹吸收和 CN 均强于石化柴油的主要原因。

为进一步分析二者的内在联系,将生物柴油与石化柴油进行混合。由于图 1 中 3 种石化柴油和生物柴油各自的差别不大,故只选择 B-1 生物柴油与 0# 柴油进行混合。将生物柴油以 20%,40%,60%和 80%的体积分数与石化柴油混合,根据生物柴油所占比例进行标号,纯生物柴油被标为 B100,纯石化柴油为 B0,混合燃料分别为 B20,B40,B60 和 B80。图 4 为这几种混合燃料的太赫兹吸收光谱。随着混合物中生物柴油浓度的增加,样品的吸收呈规律性递增。提取样品在不同频率的吸收系数和相应 CN,以吸收系数为自变量,CN 为因变量,可以找到 CN 随吸收系数的变化规律。如图 5 所示,

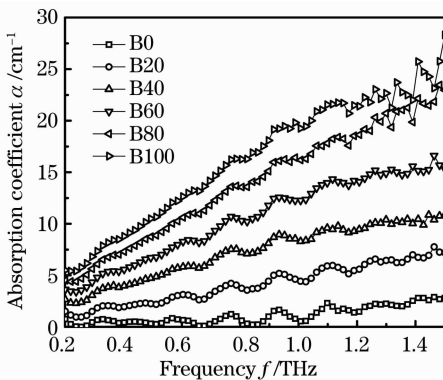


图 4 不同浓度的混合燃料在 0.2~1.5 THz 范围内的吸收曲线

Fig. 4 Absorption curves of biodiesel-diesel blends with various concentrations in 0.2~1.5 THz

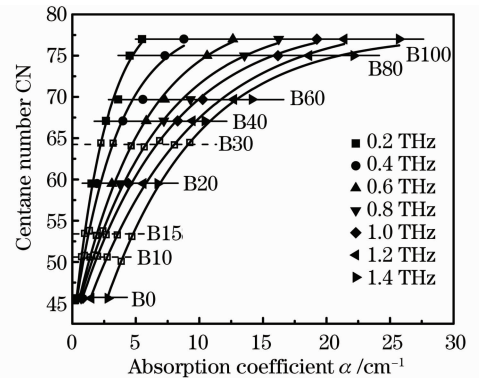


图 5 不同浓度混合燃料的十六烷值与其太赫兹吸收系数的对应关系

Fig. 5 Congruent relationship between CN and absorption coefficient of biodiesel-diesel blends with various concentrations

在相同的频率下,样品的吸收系数与 CN 呈非线性增长,其关系可表达为

$$f(x) = A_0 \exp[-x/A_1] + A_2 \quad (1)$$

式中 A_0, A_1, A_2 为常数, x 为样品的太赫兹吸收系数, $f(x)$ 代表样品的 CN。对于不同频率,吸收系数和 CN 的关系均可由(1)式表示, A_0, A_1, A_2 随频率改变而不同。

另外以 10%,15%和 30%的生物柴油体积分数配成 3 种混合液 B10,B15 和 B30。测定其太赫兹吸收谱,将 0.2~1.4 THz 频率处的吸收系数分别代入(1)式,可得到 CN1,CN2,CN3,...,如图 5 所示,取其平均值即可计算出该燃料的 CN。表 1 为计算得到的 CN 与测量值的对比,二者相对误差小于 0.7%。

因此这条曲线揭示了生物-石化混合柴油的太赫兹吸收光谱和十六烷值之间的联系。通过测量混合物的太赫兹吸收光谱来预测其十六烷值是可行的。

表 1 混合燃料计算得到的十六烷值与测量值对比

Table 1 Calculated and measured CNs of biodiesel-diesel blends

| Sample | Calculated CN | Measured CN |
|--------|---------------|-------------|
| B10 | 50.6 | 50.9 |
| B15 | 53.4 | 53.8 |
| B30 | 64.3 | 64.1 |

4 结 论

测量了生物柴油、石化柴油及其混合物的十六烷值和太赫兹吸收系数。通过对其分子振动模式的研究,表明生物柴油中碳链末端的酯基基团是造成生物柴油十六烷值和吸收系数高于石化柴油的主要原因。由于混合燃料的吸收系数和 CN 随生物柴油含量的增加非线性递增,因此可以通过测量其太赫兹光谱来定量计算十六烷值。这一研究为发展生物-石化混合燃料十六烷值的快速检测技术奠定了基础。

参 考 文 献

- 1 L. C. Meher, D. V. Sagar, S. N. Naik. Technical aspects of biodiesel production by transesterification; a review[J]. *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2006, **10**(3): 248~268
- 2 H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda. Biodiesel fuel production by transesterification of oils[J]. *J. Biosci. Bioeng.*, 2001, **92**(5): 405~416
- 3 Min Enze, Zhang Lixiong. Development of Biodiesel Industry Chain[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2006. 104~106
闵恩泽, 张利雄. 生物柴油产业链的开拓[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006. 104~106
- 4 Hu Zhiyuan, Tan Piqiang, Lou Diming *et al.*. Research on physical and chemical properties of biodiesel-diesel blended fuel [J]. *Internal Combustion Engines*, 2006, (3): 39~42
胡志远, 谭丕强, 楼狄明 等. 生物柴油-柴油混合燃料的理化特性研究[J]. *内燃机*, 2006, (3): 39~42
- 5 Wang Weining, Li Hongqi, Zhang Yan *et al.*. Correlations between terahertz spectra and molecular structures of 20 standard α -amino acids[J]. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2009, **25**(10): 2074~2079
- 6 Y. Yomogida, Y. Sato, K. Yamakawa *et al.*. Comparative dielectric study of pentanol isomers with terahertz time-domain spectroscopy[J]. *J. Molecular Structure*, 2010, **970**(1-3): 171~176
- 7 Y. Ueno, R. Rungsawang, I. Tomita *et al.*. Quantitative measurements of amino acids by terahertz time-domain transmission spectroscopy[J]. *Anal. Chem.*, 2006, **78**(15): 5424~5428
- 8 Zhao Shusen, Chen Sijia, Shen Jingling. Identification of terahertz absorption spectra of illicit drugs using support vector machines[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(3): 752~757
赵树森, 陈思嘉, 沈京玲. 用支持向量机识别毒品的太赫兹吸收光谱[J]. *中国激光*, 2009, **36**(3): 752~757
- 9 Wang Gao, Zhou Hanchang, Yao Baodai *et al.*. Progress of terahertz spectroscopy detection technique of explosives[J]. *Laser and Optoelectronics Progress*, 2011, **48**(1): 013001
王 高, 周汉昌, 姚宝岱 等. 爆炸物太赫兹光谱探测技术研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2011, **48**(1): 013001
- 10 G. J. Kim, G. Jeon Seok, J. Kim *et al.*. Terahertz time domain spectroscopy of petroleum products and organic solvents [C]. 33rd International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, 2008, 486~487
- 11 F. M. Al-Douseri, Yunqing Chen, Xicheng Zhang. THz wave sensing for petroleum industrial applications [J]. *International J. Infrared and Millimeter Waves*, 2006, **27**(4): 481~503
- 12 Hu Ying, Wang Xiaohong, Guo Lantao *et al.*. Absorption and dispersion of vegetable oil and animal fat in THz range[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(9): 4124~4128
胡 颖, 王晓红, 郭澜涛 等. 植物油和动物脂肪在 THz 波段的吸收和色散[J]. *物理学报*, 2005, **54**(9): 4124~4128
- 13 Li Jiusheng, Li Xiangjun. Determination principal component content of seed oils by THz-TDS[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **476**(1-3): 92~96
- 14 P. Ghosh, S. B. Jaffe. Detailed composition-based model for predicting the cetane number of diesel fuels[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**(1): 346~351
- 15 B. Creton, C. Dartiguelongue, T. Bruin *et al.*. Prediction of the cetane number of diesel compounds using the quantitative structure property relationship[J]. *Energ. Fuel.*, 2010, **24**(10): 5396~5403
- 16 Li Tiejuan, Lou Caiyun, Wang Li *et al.*. Terahertz wave generation with low-temperature-grown GaAs photoconductive antennas[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(4): 978~982
李铁元, 娄彩云, 王 黎 等. 低温生长砷化镓光电导天线产生太赫兹波[J]. *中国激光*, 2009, **36**(4): 978~982
- 17 Zhang Cunlin. Terahertz Sensing and Imaging[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008. 64~69
张存林. 太赫兹感测与成像[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008. 64~69
- 18 Tian Lu, Zhou Qingli, Jin Bin *et al.*. Optical property and spectroscopy studies on the selected lubricating oil in the terahertz range[J]. *Sci. China Ser. G*, 2009, **52**(12): 1938~1943
- 19 American Society for Testing and Materials (ASTM). ASTM D613, Standard Test Method for Cetane Number of Diesel

Fuel Oil [S] 2010

- 20 Cai Zhiming, Zhang Junyong, Yang Kefeng *et al.*. Determination of composition of 0# diesel being sold at market oil by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *J. Tongji University*, 2002, **30**(1): 124~126
蔡智鸣, 张俊勇, 杨科峰 等. 色谱-质谱测定市售 0 号柴油成分 [J]. 同济大学学报, 2002, **30**(1): 124~126
- 21 Tong Dongmei, Hu Changwei, Jiang Kanghua *et al.*. Cetane number prediction of biodiesel from the composition of the fatty acid methyl esters[J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2011, **88**(3): 415~423
- 22 Yang Yuping, Zou Bin, Chen Xiao *et al.*. Terahertz spectroscopy of biochanin A[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(s1): s100502
杨玉平, 邹 斌, 陈 笑 等. 鹰嘴豆芽素 A 的太赫兹光谱研究[J]. 光学学报, 2011, **31**(s1): s100502
- 23 Wang Guangqin, Li Ning, Shen Jingling. The application of Gaussian in simulation of THz spectrum[J]. *J. Capital Normal University (Natural Science Edition)*, 2007, **28**(3): 27~32
王光琴, 李 宁, 沈京玲. Gaussian 在 THz 光谱模拟中的应用[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2007, **28**(3): 27~32
- 24 Chen Yunqing, Liu Haibo, Deng Yanqing *et al.*. THz spectroscopic investigation of 2,4-dinitrotoluene[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **400**(4-6): 357~361
- 25 P. Ghosh. Predicting the effect of cetane improvers on diesel fuels[J]. *Energ. Fuel.*, 2008, **22**(2): 1073~1079